

# POLYMERIC OPTICAL MATERIAL, PRODUCTION THEREOF, AND POLYMERIC OPTICAL WAVEGUIDE

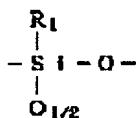
**Patent number:** JP9124793  
**Publication date:** 1997-05-13  
**Inventor:** HAYASHIDA SHOICHI; WATANABE TOSHIO; IMAMURA SABURO  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE  
**Classification:**  
**- international:** C08G77/12; C08G77/14; C08G77/24; G02B1/04; G02B6/12; C08G77/00; G02B1/04; G02B6/12; (IPC1-7): C08G77/24; C08G77/12; C08G77/14; G02B1/04; G02B6/12  
**- european:**  
**Application number:** JP19950308511 19951102  
**Priority number(s):** JP19950308511 19951102

Report a data error here

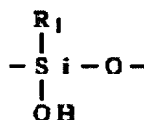
## Abstract of JP9124793

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a heat-resistant, solvent-resistant and transparent polymeric optical material by using a copolymer consisting of repeating units of different kinds each having a specified bond.

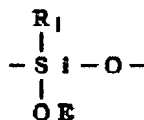
**SOLUTION:** This polymeric optical material comprises a copolymer consisting of repeating units of different kinds respectively comprising the units of formulas I to IV [wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> may be the same or different and are each an alkyl, a deuterated alkyl or a halogenated alkyl group represented by C<sub>n</sub>Y<sub>2n-1</sub> (wherein Y is H, a deuterium atom, or a halogen; and (n) is a positive integer of 5 or less) or phenyl, a deuterated phenyl or a halogenated phenyl group represented by C<sub>6</sub>Y<sub>5</sub> (wherein Y is H, a deuterium atom, or a halogen); and E is an epoxy-functional organic substituent].



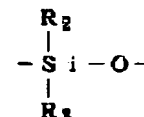
I



II



III



IV

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124793

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/24	NUH		C 0 8 G 77/24	NUH
77/12			77/12	
77/14	NUG		77/14	NUG
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
6/12			6/12	N
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平7-308511

(22)出願日 平成7年(1995)11月2日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 林田 尚一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 渡辺 俊夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 今村 三郎

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 高分子光学材料及びその製造方法及び高分子光導波路

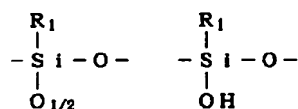
(57)【要約】

【課題】 可視から近赤外域にわたって低損失であり、耐熱性に優れた高分子光学材料とその製造方法、及び当該材料を用いた耐溶剤性にも優れた高分子光導波路を提供する。

【解決手段】 少なくとも  $R-Si-O-$  [Rは  $C_n Y_{2n+1}$  (Y: H、重水素、ハロゲン、n: 5以下の正の整数) 又は  $C_6 Y_5$  を示す]、 $-Si-O_{1/2}$ 、 $-Si-OH$ 、 $-Si-OE$  (Eはエポキシ含有の有機基) 結合をもつ繰返し単位の共重合体からなる光学材料。その相当するクロロシランのエポキシエーテル化と加水分解による製法。該材料の硬化物をコア、クラッド材料とする高分子光導波路。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)～(IV)の各単位を構成成分とす



(I)

(II)

〔式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は同一又は異なり、 $\text{C}_n\text{Y}_{2n+1}$ ( $\text{Y}$ は水素あるいは重水素あるいはハロゲン、 $n$ は5以下の正の整数)で表されるアルキル基あるいは重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基、あるいは $\text{C}_6\text{Y}_5$ ( $\text{Y}$ は水素あるいは重水素あるいはハロゲン)で表されるフェニル基あるいは重水素化フェニル基あるいはハロゲン化フェニル基であり、 $\text{E}$ はエポキシ官能性の有機置換基である〕で表される繰返し単位からなる共重合体であることを特徴とする高分子光学材料。

【請求項2】 フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、それらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したものからなるシラン化合物のうちの少なくとも1つを非プロトン性溶媒に溶解したのち、グリシジルアルコール系エポキシ化剤を該溶液に加える工程、該溶液中の反応中間体を加水分解する工程、を包含することを特徴とする高分子光学材料の製造方法。

【請求項3】 フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、それらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したものからなるシラン化合物のうちの少なくとも1つを非プロトン性溶媒に溶解したのち、グリシジルアルコール系エポキシ化剤を該溶液に加える工程、該溶液に前記シラン原料のうち、前記の工程で利用したものとは異なる少なくとも1つを加える工程、該溶液中の反応中間体を加水分解する工程、を包含することを特徴とする高分子光学材料の製造方法。

【請求項4】 水素あるいは重水素あるいはハロゲンを含む高分子からなるコア部と、該コア部を囲む、コア部よりも小さい屈折率を有する高分子からなるクラッド部を有し、該コア部とクラッド部が、請求項1に記載の一般式(化1)で表される繰返し単位からなる共重合体の硬化物であることを特徴とする高分子光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

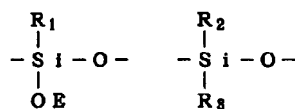
【発明の属する技術分野】本発明は、光学材料、その製造方法、及び当該材料を用いた高分子光導波路に関する。特に光通信や光情報処理の分野で用いられる光集積回路、光配線板、光コネクタ、光合分波器などを効率よく製造するのに利用できる。

【0002】

【従来の技術】高分子材料はスピンコート法やディップ法などによる大面積フィルム形成が容易であり、また、ホトリソグラフィ、エッチング、エンボス加工が可能

る下記一般式(化1)：

【化1】



(III)

(IV)

なことから、石英ガラス等の無機ガラス材料や無機結晶材料を用いる場合に比べてかなり低温での導波路加工が可能であり、高温処理に弱い半導体デバイスと光導波路の一体成形が容易に行える利点がある。また、高分子の柔軟性や強じんさを活かしたフレキシブル光導波路の作製も可能であり、光配線の観点からも大きな期待が寄せられている。一方、高分子材料はこれまで、耐熱性や光通信波長帯(可視から近赤外域)における透明性の点で問題であるとされてきたが、近年、これを大幅に改善した材料が発明され、報告されるに至っている(例えば、特開平3-43423号公報、及びエレクトロニクスレターズ(Electron. Lett.)、第30巻、第12号、第958～959頁(1994))。この材料は耐熱性に優れたポリシロキサン系の材料であり、分子中の水素がハロゲンや重水素に置換されているために、C-H結合の振動に起因する可視から近赤外領域での吸収が大幅に低減されている。このような高分子材料をスピンコート法やディップ法を用いてコア/クラッド構造からなる光導波路に加工するには、以下のような方法が最も一般的である。まず、下部クラッド層をスピンコート法やディップ法により適当な基板上に形成し、次いで、この上にコア層を形成する。更に、コア層を所望のパターンにエッチング加工し、最後に上部クラッド層を形成する。コア材料とクラッド材料の屈折率差は導波させる光の波長やモードに合わせて決定されるが、通常はコア材料の屈折率をクラッドよりも数%以内程度大きく設定される。上述のような方法で前記の耐熱性ポリシロキサン系材料の光導波路を作製する場合にしばしば生じる問題として、高分子層間のインターミキシングが挙げられる。インターミキシングとは、高分子層上に別の高分子層を塗布する際に下層の表面が上層の塗布溶液に溶解されて界面が乱れることをさす。例えば、下部クラッド層上にコア層を塗布する場合、コア層の塗布溶液により下部クラッド層が局部的に溶解し、コア/クラッド間の形状が乱れたり、屈折率分布に変化が生じて、光導波路としての機能発現が困難となる。すなわち、前記のようなポリシロキサン系高分子材料は従来のホトリソグラフィ技術によって光導波路や更に複雑な光部品へと加工されるが、コア部及びクラッド部を構成する材料の耐溶剤性が十分でないために、作製工程の中で、あるいは導波路完成後の組立て段階において一般的に使用されるアセトン等のケトン系溶剤やベンゼン、トルエン、キシレンのような芳

香族系に侵され易い。このため、光導波路部品の表面が一部溶解したり、溶剤が内部に浸透することにより、光部品としての機能が損なわれるという問題があった。前記のような問題を克服するために、従来は、高分子材料の分子量を調節したり、適当な塗布溶媒を選択する、などの方法がとられてきたが、必ずしも満足できる解決方法ではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は、インターミキシングの発生を抑え、可視から近赤外域にわた

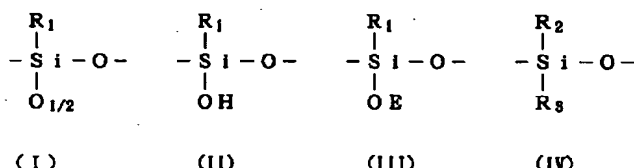
って低損失であり、しかも、耐熱性に優れた高分子光学材料とその製造方法、及び当該材料を用いた、耐溶剤性にも優れた高分子光導波路を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は高分子光学材料の発明であって、式(Ⅰ)～(Ⅳ)の各単位を構成成分とする下記一般式(化1)：

【0005】

【化1】



【0006】【式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は同一又は異なり、 $\text{C}_n \text{Y}_{2n+1}$  ( $\text{Y}$  は水素あるいは重水素あるいはハロゲン、 $n$  は5以下の正の整数) で表されるアルキル基あるいは重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基、あるいは $\text{C}_6 \text{Y}_5$  ( $\text{Y}$  は水素あるいは重水素あるいはハロゲン) で表されるフェニル基あるいは重水素化フェニル基あるいはハロゲン化フェニル基であり、 $\text{E}$  はエポキシ官能性の有機置換基である】で表される繰返し単位からなる共重合体であることを特徴とする。第2の発明は高分子光学材料の製造方法の発明であって、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、それらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したものからなるシラン化合物のうちの少なくとも1つを非プロトン性溶媒に溶解したのち、グリシジルアルコール系エポキシ化剤を該溶液に加える工程、該溶液中の反応中間体を加水分解する工程、を包含することを特徴とする。第3の発明も高分子光学材料の製造方法の発明であって、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、それらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したものからなるシラン化合物のうちの少なくとも1つを非プロトン性溶媒に溶解したのち、グリシジルアルコール系エポキシ化剤を該溶液に加える工程、該溶液に前記シラン原料のうち、前記の工程で使したものとは異なる少なくとも1つを加える工程、該溶液中の反応中間体を加水分解する工程、を包含することを特徴とする。第4の発明は高分子光導波路の発明であって、水素あるいは重水素あるいはハロゲンを含む高分子からなるコア部と、該コア部を囲む、コア部よりも小さい屈折率を有する高分子からなるクラッド部を有し、該コア部とクラッド部が、前記第1の発明における一般式(化1)で表される繰返し単位からなる共重合体の硬化物であることを特徴とする。

【0007】本発明者らは前記問題を解決するために、

従来のような分子量調節や溶媒選択ではなく、後述するようにポリシロキサン系材料そのものをエポキシ官能性に改良することにより、耐インターミキシング性、可視～近赤外領域での透明性、及び耐熱性を同時に満足できることを見出し、更に、そのようなエポキシ官能性を持たせた低損失ポリシロキサン系材料を用いることにより耐溶剤性、可視～近赤外領域での透明性、及び耐熱性を同時に満足できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、従来のポリシロキサン系光学材料が、架橋性の官能基を含まないためにインターミキシングの防止を分子量の調節や溶媒の選択といった面倒な方法で行うのに対し、エポキシ基を導入した材料を用いて架橋硬化させ、より簡便な方法でインターミキシングを防止するものである。また、通常のエポキシ樹脂の製造においては、ビスフェノールのようなヒドロキシル型の原料にエピクロロヒドリン等を反応させたのちにアルカリを用いてエポキシ環を生成させるのが一般的であるが、アルカリの使用はシロキサン系材料の分子量をかなり増加させるため、ここで得ようとする塗布・硬化が容易な低分子量ポリシロキサンの製造には適当ではない。そこで、ヒドロキシル基を有するエポキシ原料をハロゲン化シラン類と反応させることによりアルカリの使用を不要にし、なおかつ、複数の原料の使用により屈折率の制御を可能にするものである。更に、本発明は、従来のポリシロキサン系光学材料が架橋性の官能基を含まないために完成した光導波路部品が溶剤に侵され易いのに対し、エポキシ基を導入した材料を用いて架橋硬化させ、より簡便な方法で耐溶剤性を付与するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を更に詳細に説明する。

【製造方法の詳細】まず第2の発明である高分子光学材料の製造方法について説明する。本発明の高分子光学材料の製造方法は2つの工程を包含し、例えば次のように行われる。まず、第1の工程として、ハロゲン化シランを非プロトン性溶媒に溶解したのち、ヒドロキシル基を有するエポキシ原料を該溶液に加える。ハロゲン化シランは特に限定されるものではないが、例えば、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、それらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したもの、等を用いることができる。また、1種類のみではなく、2種類以上のシラン類を混合して用いることもできる。しかしながら、導波損失と経済性を考慮すれば、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、及びそれらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したものの使用が効果的である。これらを溶解する非プロトン性溶媒としては、 $-OH$ 基を持たない溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、アニソール、フェネトールのようなエーテル系溶媒が使用可能である。得られた溶液に加えるヒドロキシル基を有するエポキシ原料としては、グリシジルアルコール、3-フェニルグリシジルアルコール、 $\alpha$ -エポキシベンジルアルコール、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エポキシフェネチルアルコール、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エポキシ- $\alpha$ -メチルフェネチルアルコール、 $o$ -あるいは $p$ -(2,3-エポキシプロピルオキシ)ベンジルアルコール等、あるいは、それらの分子中の水素をハロゲンや重水素に置換したものが挙げられる。しかし、経済的にはグリシジルアルコールの使用が効果的である。この段階では、該ハロゲン化シランと該エポキシ原料とが反応して反応中間体が形成されている。次に、第2の工程として、上記溶媒に水を添加して加水分解を起こさせ、エポキシ基とヒドロキシル基を有する低分子量のシロキサン系化合物を生成させる。この溶液をそのまま使用することも可能であるが、必要に応じて生成した化合物を単離・精製して用いることもできる。次に、第3の発明である高分子光学材料の製造方法について説明する。本発明の高分子光学材料の製造方法は、上記第2の製造方法に包含される工程の途中に、屈折率制御のための成分を添加する工程を包含するため、全体として3つの工程を包含し、例えば次のように行われる。まず、第1の工程として、ハロゲン化シランを非プロトン性溶媒に溶解したのち、ヒドロキシル基を有するエポキシ原料を該溶液に加える。ハロゲン化シラン、非プロトン性溶媒、及びヒドロキシル基を有するエポキシ原料は特に限定されるものではなく、第2の方法で用いたのと同様のものを使用することができる。この段階では、該ハロゲン化シランと該エポキシ原料とが反応して反応中間体が形成されている。次に、第2の工程として、上記溶液に屈折率制

御用のハロゲン化シランを添加する。添加されるハロゲン化シランは最初に加えたハロゲン化シランとは異なる種類のものであれば特に限定されるものではなく、例えば、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、それらの水素の一部あるいは全部をフッ素や重水素に置換したもの、等の中から選ぶことができる。次に、第3の工程として、上記溶液に水を添加して加水分解を起こさせ、エポキシ基とヒドロキシル基を有する低分子量のシロキサン系化合物を生成させる。この溶液をそのまま使用することも可能であるが、必要に応じて生成した化合物を単離・精製して用いることもできる。

【0010】本発明の高分子光導波路は、コア部と、コア部よりもわずかに屈折率が小さいクラッド部から構成される。これらの材料は、水素あるいは重水素あるいはハロゲンを含むハロゲン化シラン系原料を非プロトン性溶媒に溶解したのち、ヒドロキシル基を有するエポキシ原料を該溶液に加えて反応中間体を形成させたのちに、この中間体を加水分解することにより容易に得られる。また、屈折率の制御は、使用するハロゲン化シラン系原料の種類、数、混合比率等を変化させることにより行われる。以下、これらの材料を用いた高分子光導波路の製造過程を順を追って説明するが、本発明の高分子光導波路は上記のような材料から構成されるものであれば限定されるものではない。上記の2種類の材料のうち、屈折率の小さい材料を基板上にスピンコートやディップコート等の方法により塗布したのち、架橋・硬化させることにより下層クラッドが形成される。基板としては、高分子光導波路を支持できるものであればよく、例えば、シリコン、ガラス、プラスチック、セラミックス、紙、鉱物、あるいはこれらの材質を組合せたものを用いることができる。架橋・硬化には加熱あるいは光照射のいずれの方法を用いてもよく、光照射の場合には触媒量のオニウム塩系光開始剤を添加することが望ましい。次いで、予め製造してあった導波路用材料のうちクラッドよりもわずかに大きい屈折率を有する材料を用い、上記と同様の方法で下層クラッド上にコア層が形成される。更に、レジスト塗布、ホトリソグラフィ、エッチング等の既存の微細加工技術により、所望のコアリッジパターンを形成することができる。この上下層クラッドと同じ材料を塗布し加熱・硬化させることにより、本発明の高分子光導波路を完成することができる。この高分子光導波路は基板に密着させたままで使用することもできるが、必要に応じて基板からはく離させて独立に使用することもできる。

【0011】以上の工程を添付図面により説明する。すなわち、図1は本発明の1例の高分子光導波路を製造する場合の各工程を示す模式的断面図である。図1において、符号1は基板、2はクラッド部、3はコア部、4はレジスト、5はマスク、6はUV光、7はクラッド部を



意味する。また (A) は下層クラッド形成工程、(B) はコア層形成工程、(C) はレジスト塗布、ホトリソグラフィ工程、(D) ~ (F) はエッチング等の微細加工工程、(G) は上層クラッド形成工程に相当する。

#### 【0012】

【実施例】 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 【0013】 実施例1

以下の手順によりフェニルケイ素単位とエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。1リットルの反応容器にテトラヒドロフラン300ccを入れ、フェニルトリクロロシラン100gを溶解した。これにグリシジルアルコール35gを100ccのテトラヒドロフランに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加え、更に室温で2時間反応させた。次いで、水17ccをテトラヒドロフラン100ccに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加えたのち、室温で2時間かくはんした。溶媒を減圧留去することにより無色透明の油状物が得られた。波長1.3μmにおける屈折率は1.5420であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0014】 実施例2

フェニルトリクロロシランの代りに重水素化フェニルトリクロロシランを用いる以外は実施例1と同様にして、重水素化フェニルケイ素単位とエポキシ基を含む無色透明の高分子光導波路用材料を製造した。波長1.3μmにおける屈折率は1.5432であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0015】 実施例3

以下の手順によりフェニルケイ素単位、ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。1リットルの反応容器にテトラヒドロフラン300ccを入れ、フェニルトリクロロシラン100gとジフェニルジクロロシラン13gを溶解した。これにグリシジルアルコール35gを100ccのテトラヒドロフランに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加え、更に室温で2時間反応させた。次いで、水17ccをテトラヒドロフラン100ccに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加えたのち、室温で2時間かくはんした。溶媒を減圧留去することにより無色透明の油状物が得られた。波長1.3μmにおける屈折率は1.5482であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0016】 実施例4

フェニルトリクロロシランとジフェニルジクロロシランの代りに、それぞれ重水素化フェニルトリクロロシランと重水素化ジフェニルジクロロシランを用いる以外は実

施例3と同様にして、重水素化フェニルケイ素単位、重水素化ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。波長1.3μmにおける屈折率は1.5500であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0017】 実施例5

以下の手順によりフェニルケイ素単位、ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。1リットルの反応容器にテトラヒドロフラン300ccを入れ、フェニルトリクロロシラン100gを溶解した。これにグリシジルアルコール35gを100ccのテトラヒドロフランに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加え、更に室温で2時間かくはんした。次に、ジフェニルジクロロシラン13gをテトラヒドロフラン100ccに溶解した溶液を加え、水17ccをテトラヒドロフラン100ccに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加えた。室温で2時間かくはんしたのち、溶媒を減圧留去することにより無色透明の油状物が得られた。波長1.3μmにおける屈折率は1.5486であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0018】 実施例6

フェニルトリクロロシランとジフェニルジクロロシランの代りに、それぞれ重水素化フェニルトリクロロシランと重水素化ジフェニルジクロロシランを用いる以外は実施例5と同様にして、重水素化フェニルケイ素単位、重水素化ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。波長1.3μmにおける屈折率は1.5502であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0019】 実施例7

以下の手順によりフェニルケイ素単位、ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。1リットルの反応容器にジオキサン300ccを入れ、フェニルトリクロロシラン100gとジフェニルジクロロシラン13gを溶解した。これに3-フェニルグリシジルアルコール71gを100ccのジオキサンに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加え、更に室温で2時間反応させた。次いで、水17ccをジオキサン100ccに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加えたのち、室温で2時間かくはんした。溶媒を減圧留去することにより無色透明の油状物が得られた。波長1.3μmにおける屈折率は1.5671であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した15μm厚のスピンコート膜は250℃1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0020】 実施例8

フェニルトリクロロシランとジフェニルジクロロシラン

の代りに、それぞれ重水素化フェニルトリクロロシランと重水素化ジフェニルジクロロシランを用いる以外は実施例7と同様にして、重水素化フェニルケイ素単位、重水素化ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路用材料を製造した。波長 $1.3\mu\text{m}$ における屈折率は $1.5682$ であった。酢酸エチルセロソルブ溶液から作製した $15\mu\text{m}$ 厚のスピンコート膜は $250^\circ\text{C}$ 1時間の加熱でクラックなしに硬化した。

#### 【0021】実施例9

前記実施例で得られた高分子光学材料を用い、従来のホトリソグラフィ技術により以下の手順で高分子光導波路を製造した。まず、実施例3で製造したジフェニルケイ素単位を含まない材料からなる膜をスピンコート法によりシリコンウエハー上に形成した。この際、フィルム厚が約 $15\mu\text{m}$ となるようにスピンコーターの回転数を調整した。形成した膜は $250^\circ\text{C}$ で十分に硬化乾燥し下部クラッド層とした。次いで、この上に実施例4で製造したジフェニルケイ素単位を含む材料をスピンコートし、上記同様に加熱硬化して膜厚 $8\mu\text{m}$ のコア層とした。コア層と下部クラッドの間のインターミキシングは全く見られなかった。次に、ホトリソグラフィにより $8\mu\text{m}$ 幅の直線状マスクパターンを形成し、反応性イオンエッチングによりマスクパターン以外のコア層をエッチングし、幅 $8\mu\text{m}$ 、高さ $8\mu\text{m}$ の矩形のコアを形成した。この上に下部クラッドと同じ材料を塗布し加熱硬化させた。コア層と上部クラッドの間のインターミキシングは全く見られなかった。このようにして得られた埋め込み型光導波路の伝搬損失を測定したところ $0.5\text{dB}/\text{cm}$ 以下であることが確認できた。

#### 【0022】実施例10

まず、フェニルケイ素単位とエポキシ基を含むクラッド用材料を次の手順により製造した。1リットルの反応容器にテトラヒドロフラン $300\text{cc}$ を入れ、フェニルトリクロロシラン $100\text{g}$ を溶解した。これにグリシジルアルコール $35\text{g}$ を $100\text{cc}$ のテトラヒドロフランに溶解した溶液を氷冷かくはん下に加え、更に室温で2時間反応させた。次いで、水 $17\text{cc}$ をテトラヒドロフラン $100\text{cc}$ に溶解した溶液を氷冷かくはん下に加えたのち、室温で2時間かくはんした。溶媒を減圧留去することにより無色透明の油状物が得られた。次に、フェニルケイ素単位、ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含むコア用材料を次の手順により製造した。1リットルの反応容器にテトラヒドロフラン $300\text{cc}$ を入れ、フェニルトリクロロシラン $100\text{g}$ とジフェニルジクロロシラン $13\text{g}$ を溶解した。これ以降はクラッド用材料と全く同じであった。次に、上記2種類の材料を用いて高分子光導波路を作製した。まず、2種類の材料をそれぞれメチルエチルケトン溶液とし、クラッド成分溶液をシリコン基板上に硬化後の厚みが約 $10\mu\text{m}$ になるように塗布した。 $250^\circ\text{C}$ で1時間ベークしたのちに、コア

成分溶液を同様に約 $8\mu\text{m}$ になるように塗布し、加熱硬化させた。この上にシリコン系ホトレジストを塗布し、露光現像してレジストパターンを形成した。更に、酸素ガスによる反応性イオンエッチングを行い、パターン部以外にコア成分硬化物を除去し、コア部の断面が幅 $8\mu\text{m}$ 、高さ $8\mu\text{m}$ の矩形になるように加工した。全体をアルカリ溶液に浸漬してレジストをはく離し、最後に下部と同じクラッド成分溶液を塗布、加熱硬化させた。上部クラッドの厚みは $15\mu\text{m}$ となるようにした。このようにして作製された光導波路の一端から光ファイバーを用いて光を入射し、他端からの出射光量を測定することにより光導波路の光損失を求めたところ、波長 $1.3\mu\text{m}$ におけるこの高分子光導波路の光損失は $0.3\text{dB}/\text{cm}$ 以下であった。また、この導波路をアセトン及びトルエン中に一昼夜浸漬した後に同様の測定を行っても、導波路の形状や光損失に変化は認められなかった。

#### 【0023】実施例11

フェニルトリクロロシランとジフェニルジクロロシランの代りに、それぞれ重水素化フェニルトリクロロシランと重水素化ジフェニルジクロロシランを用いる以外は実施例10と同様にして、重水素化フェニルケイ素単位、重水素化ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路を作製し、光損失と耐溶剤性を評価したところ、波長 $1.3\mu\text{m}$ におけるこの高分子光導波路の光損失は $0.15\text{dB}/\text{cm}$ 以下であり、アセトン及びトルエンに一昼夜浸漬後も導波路形状や光損失に変化は認められなかった。

#### 【0024】実施例12

クラッド用及びコア用材料の製造は実施例10と同様に行い、熱硬化させる代りに光照射による硬化方法を用いる以下の手順で高分子光導波路を作製した。まず、2種類の材料をそれぞれメチルエチルケトン溶液とし、それぞれに光導波路用材料の重量の $0.3\%$ のヘキサフルオロリン酸ジフェニルヨードニウムを光硬化触媒として加えた。クラッド成分溶液をシリコン基板上に硬化後の厚みが約 $10\mu\text{m}$ になるように塗布し、溶媒を完全に蒸発させたのち、総光量 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ のUV光を照射して硬化させた。この上にコア成分溶液を同様に約 $8\mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥後、光硬化させた。この上にシリコン系ホトレジストを塗布し、露光現像してレジストパターンを形成した。更に、酸素ガスによる反応性イオンエッチングを行い、パターン部以外のコア成分硬化物を除去し、コア部の断面が幅 $8\mu\text{m}$ 、高さ $8\mu\text{m}$ の矩形になるように加工した。全体をアルカリ溶液に浸漬してレジストをはく離し、最後に下部と同じクラッド成分溶液を塗布、乾燥後、光硬化させた。上部クラッドの厚みは $15\mu\text{m}$ となるようにした。このようにして作製された光導波路の一端から光ファイバーを用いて光を入射し、他端からの出射光量を測定することにより光導波路の光損失を求めたところ、波長 $1.3\mu\text{m}$ におけるこ

の高分子光導波路の光損失は0.35 dB/cm以下であった。また、この導波路をアセトン及びトルエン中に一昼夜浸漬した後と同様の測定を行っても、導波路の形状や光損失に変化は認められなかった。

#### 【0025】実施例13

フェニルトリクロロシランとジフェニルジクロロシランの代りに、それぞれ重水素化フェニルトリクロロシランと重水素化ジフェニルジクロロシランを用いる以外は実施例12と同様にして、重水素化フェニルケイ素単位、重水素化ジフェニルケイ素単位、及びエポキシ基を含む高分子光導波路を作製し、光損失と耐溶剤性を評価したところ、波長1.3 μmにおけるこの高分子光導波路の光損失は0.18 dB/cm以下であり、アセトン及びトルエンに一昼夜浸漬後も導波路形状や光損失に変化は認められなかった。

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、溶剤に不溶性を有する耐熱性かつ低損失の高分子光学材料を提供できる。このため、光導波路作製の障害となっていたインターミキシングの解消が可能となり、光導波路の製造効率を飛躍的に向上させることが可能である。また、本発明によれば、耐溶剤性に優れた耐熱性かつ低損失の高分子光導波路を提供できる。したがって、光ネットワークの構築に必要な高信頼性のフレキシブル光導波路、光コネクタ、光合分波器等を大量・安価に提供できるという利点がある。

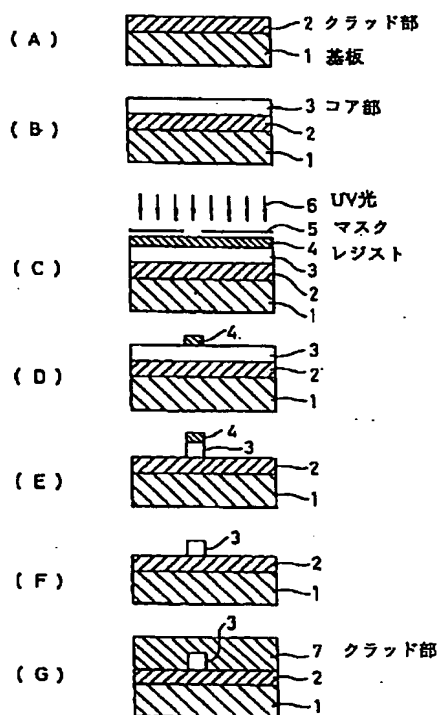
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1例の高分子光導波路を製造する場合の各工程を示す模式的断面図である。

#### 【符号の説明】

1：基板、2：クラッド部、3：コア部、4：レジスト、5：マスク、6：UV光、7：クラッド部

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**